

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-311026

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl.

C08L 33/12

C08K 3/22

C08K 3/24

C08K 5/51

C08L 25/14

(21)Application number : 04-117248

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1992

(72)Inventor : HIRAKAWA KIYOMI
TSURUTA YOSHIICHI

(54) FLAME-RETARDANT LIGHT-SCATTERING METHACRYLATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the resin compsn. excellent in light-scattering properties and flame retardance and good in weather resistance and mechanical strengths by compounding a methacrylate resin with a phosphorus-base flame retardant, barium sulfate, and titanium oxide.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. methacrylate resin is compounded with a phosphorus- base flame retardant, barium sulfate pref. in amt. of 0.1-3 pts.wt., and titanium oxide pref. in an amt. of 0.01-0.2 pt.wt. to give the title compsn. The compsn. is practically used by injection molding its pellets or by fabricating, e.g. by vacuum-forming, a sheet produced by extrusion molding the pellets. The pellets are produced usually by sufficiently mixing by stirring those ingredients on a tumbler, a Henschel mixer, etc., and melting and kneading the mixture on an extruder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical diffusibility methacrylic system resin constituent which consists of methacrylic system resin, the Lynn system flame retarder, a barium sulfate, and titanium oxide and by which flameproofing was carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the optical diffusibility methacrylic resin constituent which is used for lighting covering, a signboard, an annunciator, a visual equipment, etc. and by which flameproofing was carried out, and its ejector plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although methacrylic resin has the outstanding transparency, weatherability, and a mechanical strength and is used widely today, it is used for the methacrylic resin which is originally transparency by it in the application fields, such as lighting covering and a signboard, for example by adding the inorganic or organic particle from which a refractive index differs, changing translucence thru/or opaquely.

[0003] However, the present condition is seldom used for the application as which methacrylic resin's belongs to the category of inflammable resin, and fire retardancy's is required for the fault. In order to give optical diffusibility, the approach of blending with methacrylic resin the transparency particle from which a refractive index differs is well-known. For example, crosslinked polymer with a particle diameter of 30-300 micrometers to which a barium sulfate, a barium carbonate, a quartz, a crystalline silica, an amorphism silica, glass, lithium fluoride, calcium fluoride, and an aluminum hydroxide become JP,61-159440,A from alkyl methacrylate / aromatic series vinyl / alkyl acrylate as an organic light diffusion agent again is mentioned to JP,62-273230,A as a transparency inorganic particle.

[0004] On the other hand, it considers as the approach of carrying out flameproofing of the methacrylic resin, without making the proposal of the former many also about flameproofing of methacrylic resin, and spoiling not much the weatherability which is the description of methacrylic resin original, transparency, and a mechanical strength, and most techniques which blend the organic compound which contains a halogen and the Lynn element in intramolecular are proposed. For example, in JP,56-26264,B, it is a methyl methacrylate. The polymer used as a principal component, halogen-containing Pori phosphonate, orthophosphoric acid triester, The constituent which consists of halogen-containing phosphorous acid triester to JP,59-206454,A again And methacrylic resin and halogen-containing poly phosphonate, The constituent which consists of halogen-containing poly phosphate to JP,61-115950,A And methacrylic resin and chlorinated phosphoric ester, And the ejector plate to which the constituent which consists of tetrabromobisphenol A **, and becomes JP,3-106630,A from methacrylic resin and tris (TORIBUROMO) neopentyl phosphate is indicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to give optical diffusibility to methacrylic resin, when the particle, especially the inorganic particle were added as a light diffusion agent, fire retardancy fell remarkably, and in order to have carried out flameproofing of the methacrylic resin containing a particle, it had the trouble that the need of adding so much a flame retarder like the organic compound which contains a halogen and the Lynn element in intramolecular arose. However, they were the thermal resistance of the constituent obtained since a flame retarder is contained so much, weatherability, and the thing that the fall of a mechanical strength cannot accept easily greatly.

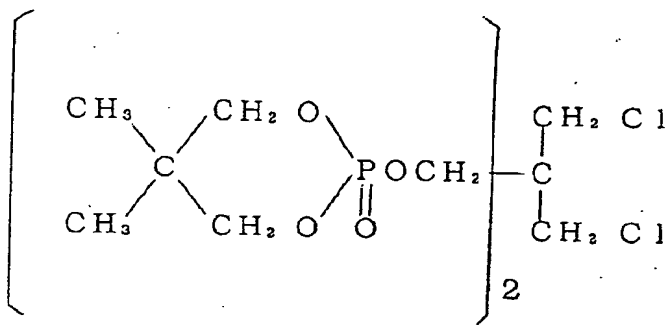
[0006] The addition of a flame retarder was lessened as much as possible under this situation, the fall of burning resistance, weatherability, and a mechanical strength was small, or a grant technique of optical diffusibility over the methacrylic resin which does not have a fall more preferably was desired strongly. As a result of examining wholeheartedly the grant technique of flameproofing of methacrylic resin, and optical diffusibility, by blending the Lynn system flame retarder with methacrylic resin, and controlling the addition of a barium sulfate and titanium oxide, without fire retardancy falling, compared with the conventional optical diffusibility constituent, this invention person finds out that optical diffusibility can be given, and came to complete this invention.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the methacrylic resin constituent which consists of methacrylic system resin, a Lynn system flame retarder, a barium sulfate, and titanium oxide, and its ejector plate. As a Lynn system flame retarder, one sort chosen from thoria triethyl phosphoric ester, diaryl phosphoric ester, mono-aryl phosphoric ester, an aryl phosphonic acid compound, an aryl phosphine oxide compound, condensation aryl phosphoric ester, alkyl halide phosphoric ester, halogen-containing condensed-phosphoric-acid ester, halogen-containing condensation phosphonate, halogen-containing phosphite, etc. or two sorts or more of mixture can be mentioned. As a concrete example, it is triphenyl phosphate, 9, 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, phenylphosphonic acid, tris (chloro ethyl) phosphate, tris (dichloro propyl) phosphate, tris (TORIBUROMO neopentyl) phosphate, the compound expressed with the following structure expression, and especially a desirable thing is tris (TORIBUROMO neopentyl) phosphate.

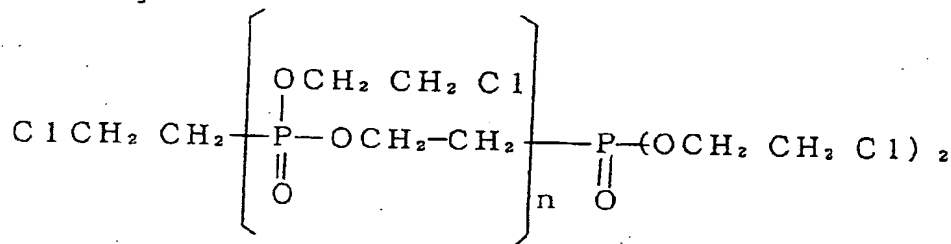
[0008]

[Formula 1]



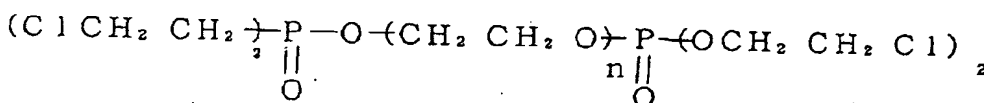
[0009]

[Formula 2]



[0010]

[Formula 3]



[0011] It is desirable still more desirable that it is the range of 1 - 10 weight section to the methacrylic resin 100 weight section, and the addition of the Lynn system flame retarder is 1 - 5 weight section. When an addition is under 1 weight section, the fire retardancy of a constituent or an ejector plate is low, and when exceeding 10 weight conversely, the fall of thermal resistance, weatherability, and a mechanical strength will become large. Although it is a well-known technique as an approach of giving optical diffusibility to methacrylic resin to use a barium sulfate and titanium oxide, the barium sulfate is mainly used from a price side or the ease of handling. However, although dispersibility of a barium sulfate is comparatively good, in not demonstrating the obliterating power which was excellent when it did not add so much, fire retardancy is reduced to a constituent or an ejector plate. On the other hand, although titanium oxide demonstrates the obliterating power excellent in little addition, carrying out homogeneity distribution has lack of hiding and a problem of a cone difficultly.

[0012] The description of this invention is the ability to give the outstanding optical diffusibility ability, without spoiling the fire retardancy of a constituent or an ejector plate, employing the advantage of such both sides efficiently. Although an addition can be chosen according to desired optical diffusibility ability, the addition of a barium sulfate has the desirable range of 0.1 - 3 weight section to the methacrylic resin 100 weight section, and is 0.5 - 2 weight section more preferably. If the dispersion engine performance of light is low in below the 0.1 weight sections, the lack of hiding of an ejector plate is seen and an addition exceeds 3 weight sections

conversely, a constituent or the fire-resistant engine performance of an ejector plate will be reduced remarkably. Especially in the case of emergency exit sign lighting, although it is required that total light transmission should be 33 – 35%, if independent use of the barium sulfate is carried out and an addition is made [many] in order to realize this transmission, the fire-resistant engine performance will be reduced.

[0013] Moreover, the addition of titanium oxide has the desirable range of the 0.01 – 0.2 weight section to the methacrylic resin 100 weight section, and is the 0.05 – 0.15 weight section more preferably. If the dispersion engine performance of light is low and exceeds the 0.2 weight section conversely to the top where it is difficult to carry out homogeneity distribution when there are few additions than the 0.01 weight section, it will become disadvantageous in respect of cost. Therefore, in order to perform effectively control and lack-of-hiding prevention of light transmission, it becomes advantageous to use together and use a barium sulfate and titanium oxide in the above-mentioned range.

[0014] The board thickness of an ejector plate is 0.5–3mm, and is 1–2mm preferably. The problem on a mechanical strength -- if board thickness exceeds 3mm, fire retardancy will fall, and when board thickness is less than 0.5mm, the rigidity of a plate runs short -- arises. As methacrylic system resin in this invention, they are the resin which consists of 80 – 99 % of the weight of a methyl-methacrylate units, and 1 – 20 % of the weight of acrylic-acid alkyl units, and/or b. The resin which consists of 30 – 99 % of the weight of methyl-methacrylate units and 1 – 70 % of the weight of aromatic series vinyl units is raised.

[0015] a) the resin which consists of a methyl-methacrylate unit boiled and described and an acrylic-acid alkyl unit has the outstanding weatherability and transparency, and can manufacture them by the well-known radical polymerization method, i.e., a suspension-polymerization method, the solution polymerization method, a bulk-polymerization method, etc. When there are few ratios of a methyl-methacrylate unit than 80 % of the weight, the fall of heat-resistant deformans of a constituent is large, and if it exceeds 99 % of the weight conversely, it will become easy to pyrolyze, and it is not all desirable. The range where molecular weight is desirable is 50,000–500,000 in weight average molecular weight, and especially desirable range is 100,000–300,000.

[0016] b) the resin which consists of a methyl-methacrylate unit boiled and described and an aromatic series vinyl unit has low hygroscopicity compared with the resin of a, and has good fabrication nature. Styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, etc. can be mentioned as aromatic series vinyl, and it can manufacture by the well-known radical polymerization method, i.e., a suspension-polymerization method, the solution polymerization method, a bulk-polymerization method, etc. If the weatherability of a constituent is bad when there are few ratios of a methyl-methacrylate unit than 30 % of the weight, and it exceeds 99 % of the weight conversely, it will become easy to pyrolyze, and neither agrees for the purpose of this invention. The range where molecular weight is desirable is 100,000–500,000 in weight average molecular weight.

[0017] The resin constituent of this invention processes the ejector plate which carried out injection molding of the pellet, or was manufactured by extrusion molding by approaches, such as a vacuum forming, and practical use is presented with it. As an approach of manufacturing a pellet, after carrying out churning mixing of methacrylic system resin, the Lynn system flame retarder, a barium sulfate, and the titanium oxide enough with a tumbler, a Henschel mixer, etc., the approach of carrying out melting kneading with an extruder is common.

[0018] Moreover, as an approach of manufacturing an ejector plate, after carrying out churning mixing of methacrylic resin, the Lynn system flame retarder, a barium sulfate, and the titanium oxide enough with a tumbler, a Henschel mixer, etc., there is an approach of making it into the ejector plate which extrudes and has the shape of desired board thickness, width of face, and a front face with a roll continuously in tabular with an extruder with a direct T die, or the approach of making it into an ejector plate by the approach that it is the same once making it a pellet.

[0019] The ejector plate of this invention includes the laminate which has the layer which becomes one side of the layer which consists of a resin constituent of the laminate obtained by laminating a methacrylic resin film with a thickness of 10–500 micrometers [besides the ejector plate of the monolayer which consists of resin constituents of this invention] to one side of the ejector plate manufactured from the resin constituent of this invention, or both sides, and this invention manufactured by the co-extruding method, or both sides from methacrylic resin with a thickness of 1–100 micrometers.

[0020] The resin constituent of this invention can include a well-known anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, a release agent, lubricant, an antistatic agent, a fluorescent brightener, a bluing agent, a stain pigment, etc. within limits which do not deviate from the purpose of this invention if needed. The resin constituent of this invention and its ejector plate are effective in the application of lighting covering, a signboard, an annunciator, a visual equipment, etc. by the outstanding optical diffusibility, fire retardancy, good weatherability, and the mechanical strength.

[0021]

[Example] Although an example explains this invention in more detail below, this invention is not restricted at all

by these examples.

[0022]

[An example 1, 2] After carrying out the suspension polymerization of the simple substance mixture of methyl-methacrylate / methyl-acrylate / lauroyl peroxide / n-octyl-mercaptan =95/5/0.2/0.2 (weight ratio) and rinsing the obtained polymer particle enough, it dried and methacrylic resin (A) was obtained. It was 150,000 when the weight average molecular weight of the obtained methacrylic resin was measured with gel permeation chromatography.

[0023] Next, churning mixing of the 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol was carried out for 90 seconds by the ratio of Table 1 as methacrylic resin (A), a barium sulfate, titanium oxide, tris (TORIBUROMO neopentyl) phosphate, and an ultraviolet ray absorbent with the Henschel mixer made from Mitsui Miike Chemically-modified Opportunity (FM10B mold). Melting mixing of this mixture was carried out with the biaxial extruder made from NAKATANI Machine (AS30 mold), and the pellet of opalescence was produced. Furthermore, the obtained pellet was extruded with the biaxial extruder which attached the T die, it cooled with a metal roll, and the ejector plate with a width of face [of 20cm] and a thickness of 2.0mm was manufactured.

[0024] In this way, the test piece with a die length [of 125mm] and a width of face of 12.5mm was cut down from the manufactured plate, and the burning resistance of a test piece was measured according to the test method C specified to JIL5502 ("emergency-exit-sign-lighting technical-standards" attached document 7). A test piece with a die length [of 50mm] and a width of face of 50mm is cut down similarly, and it is JIS. The total light transmission of a test piece was measured according to the test method specified to K7105 (the optical characteristic test approach of plastics). moreover, yellowing after holding a test piece for two weeks at 75 degrees C in a mercury-vapor lamp irradiation test (high-speed radiationproofing test) machine -- viewing estimated whenever. A result is shown in Table 1.

[0025]

[An example 3, 4] an example 1 -- the same -- carrying out -- methacrylic resin, a barium sulfate, titanium oxide, tris (TORIBUROMO neopentyl) phosphate, and 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol -- the ratio of Table 2 -- churning mixing -- carrying out -- milk -- the ejector plate with a width of face [of 20cm] and a thickness of 1.5mm was manufactured after producing a white pellet. The predetermined test piece was produced and burning resistance and total light transmission were measured. A result is shown in Table 2.

[0026]

[The example 1 of a comparison] except for having changed as given [the loadings of tris (TORIBUROMO neopentyl) phosphate] in Table 1 -- an example 1 -- the same -- carrying out -- methacrylic resin (A), a barium sulfate, titanium oxide, and 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol -- the ratio of Table 1 -- 90-second churning mixing -- carrying out -- milk -- the ejector plate with a width of face [of 20cm] and a thickness of 2.0mm was manufactured after producing a white pellet. The predetermined test piece was produced and burning resistance and total light transmission were measured. A result is shown in Table 1.

[0027]

[The example 2 of a comparison] the example 1 of a comparison -- the same -- carrying out -- methacrylic resin (A), a barium sulfate, titanium oxide, and 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol -- the ratio of Table 1 -- 90-second churning mixing -- carrying out -- milk -- the ejector plate with a width of face [of 20cm] and a thickness of 2.0mm was manufactured after producing a white pellet. The predetermined test piece was produced and burning resistance and total light transmission were measured. A result is shown table 1.

[0028]

[The example 3 of a comparison, 4] Except having changed as the loadings of a barium sulfate and titanium oxide were indicated to Table 2, the ejector plate with a width of face [of 20cm] and a thickness of 1.5mm was manufactured after producing the pellet of opalescence like the example 1 of a comparison, and burning resistance and total light transmission were measured. A result is shown table 2.

[0029]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
配合比率 重量部	メタクリル樹脂 (A)	100	100	100	100
	硫酸バリウム (平均粒子径 3 μm)	1.5	1.5	1.5	2.8
	酸化チタン (平均粒子径 0.1 μm)	0.095	0.095	0.095	0.03
	トリス (トリブロモネオ ペンチル) ホスフェート	5	10	0	0
	2-(5-メチル-2-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール	0.2	0.2	0.2	0.2
光学特性	全光線透過率 %	34.5	35.1	34.0	43.0
耐燃性	標線間燃焼時間 秒	1本目	* 102	* 145	112
		2本目	* 161	* 157	115
		3本目	* 212	* 164	132
	標線間燃焼速度 mm/分	自消	自消	38.0	41.0
	判 定	難燃性	難燃性	不合格	不合格
	試験片の厚さ mm	2.0	2.0	2.0	2.0
耐候性	水銀灯照射試験	良好	僅かに黄変	良好	良好

* : 炎が標線まで達する前に自己消火。

注) 標線間燃焼速度 38 mm/分以下で合格。

[0030]
[Table 2]

		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
配合比率 重量部	メタクリル樹脂 (A)	100	100	100	100
	硫酸バリウム (平均粒子径 3 μm)	1.5	1.5	1.5	2.8
	酸化チタン (平均粒子径 0.1 μm)	0.12	0.12	0.12	0.03
	トリス (トリブロモネオ ペンチル) ホスフェート	5	10	0	0
	2-(5-メチル-2-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール	0.2	0.2	0.2	0.2
光学特性	全光線透過率 %	34.1	35.0	33.8	49.0
耐燃性	標線間燃焼時間 秒	1本目	* 133	* 124	120
		2本目	* 149	* 112	130
		3本目	* 126	* 112	110
	標線間燃焼速度 mm/分	自消	自消	38.0	52.0
	判 定	難燃性	難燃性	不合格	不合格
	試験片の厚さ mm	1.5	1.5	1.5	1.5
耐候性	水銀灯照射試験	良好	僅かに黄変	良好	良好

* : 標線に達する前に自己消火。

注) 標線間燃焼速度 38 mm/分以下で合格。

[0031]

[Effect of the Invention] The methacrylic system resin constituent of this invention and its ejector plate have the outstanding optical diffusibility and fire retardancy, and its weatherability and mechanical strength which are the description of methacrylic system resin original are also good.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311026

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L H Z	7921-4 J		
C 0 8 K 3/22	K F V	7242-4 J		
3/24	K F V	7242-4 J		
5/51				
C 0 8 L 25/14	K G B	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-117248

(22)出願日 平成4年(1992)5月11日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 平川 貴代美

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 鶴田 ▲よし▼一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 難燃化された光拡散性メタクリル系樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 メタクリル系樹脂、リン系難燃剤、硫酸バリウムおよび酸化チタンからなる難燃化された光拡散性メタクリル系樹脂組成物。

【効果】 本発明のメタクリル系樹脂組成物は、光拡散性、難燃性を有し、またメタクリル系樹脂本来の特徴である耐候性、機械的強度も良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル系樹脂、リン系難燃剤、硫酸バリウムおよび酸化チタンからなる難燃化された光拡散性メタクリル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、照明カバー、看板、表示灯、映像機器等に使用される難燃化された光拡散性メタクリル樹脂組成物およびその押出板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メタクリル樹脂は優れた透明性、耐候性、機械的強度を有し、今日広く使用されているが、例えば照明カバー、看板等の用途分野では屈折率の異なる無機、或は有機の微粒子を添加する事によって、本来透明であるメタクリル樹脂を半透明ないし不透明に変換して使用されている。

【0003】しかしながら、メタクリル樹脂は可燃性樹脂の部類に属し、その欠点の為難燃性が要求される用途には余り使用されていないというのが現状である。光拡散性を付与するには、メタクリル樹脂に屈折率の異なる透明微粒子を配合する方法が公知である。例えば、特開昭62-273230号公報には透明無機微粒子として硫酸バリウム、炭酸バリウム、石英、結晶性シリカ、無定形シリカ、ガラス、弗化リチウム、弗化カルシウム、水酸化アルミニウムが、また特開昭61-159440号公報には有機の光拡散剤として、アルキルメタクリレート／芳香族ビニル／アルキルアクリレートからなる粒子径30～300 μ mの架橋ポリマーが挙げられている。

【0004】一方、メタクリル樹脂の難燃化に関してもこれまで多くの提案がなされており、メタクリル樹脂本来の特徴である耐候性、透明性、機械的強度を余り損なう事なくメタクリル樹脂を難燃化する方法として、ハロゲン元素とリン元素を分子内に含有する有機化合物をブレンドする技術が最も多く提案されている。例えば、特公昭56-26264号公報にはメタクリル酸メチルを主成分とする重合体と含ハロゲンポリホスホン酸エステル、オルトリン酸トリエステル、および含ハロゲン亜リン酸トリエステルからなる組成物が、また特開昭59-206454号公報にはメタクリル樹脂と含ハロゲンポリホスホネート、および含ハロゲンポリホスフェートからなる組成物が、特開昭61-115950号公報にはメタクリル樹脂と含塩素リン酸エステル、およびテトラブロモビスフェノールAからなる組成物が、そして特開平3-106630号公報にはメタクリル樹脂とトリス

(トリブロモ)ネオペンチルホスフェートからなる押出板が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】メタクリル樹脂に光拡散性を付与する為に光拡散剤として微粒子、特に無機の微粒子を添加すると著しく難燃性が低下してしまい、微粒子を含むメタクリル樹脂を難燃化するには、分子内にハロゲン元素とリン元素を含有する有機化合物のような難燃剤を多量に添加する必要が生ずるという問題点を有していた。けれども、難燃剤を多量に含有するために得られる組成物の耐熱性、耐候性、機械的強度の低下が大きく受け入れ難いものであった。

【0006】かかる状況下において、難燃剤の添加量をできるだけ少なくし、耐燃性、耐候性、および機械的強度の低下が小さいか、より好ましくは低下のないメタクリル樹脂に対する光拡散性の付与技術が強く望まれていた。本発明者は、メタクリル樹脂の難燃化と光拡散性の付与技術について鋭意検討した結果、メタクリル樹脂にリン系難燃剤を配合し、硫酸バリウムおよび酸化チタンの添加量をコントロールすることによって、従来の光拡散性組成物に比べ、難燃性が低下すること無く光拡散性が付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、メタクリル系樹脂、リン系難燃剤、硫酸バリウム、酸化チタンからなるメタクリル樹脂組成物およびその押出板に関する。リン系難燃剤としては、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等から選ばれる1種、或は2種以上の混合物を挙げる事ができる。具体的な例としては、トリフェニルホスフェート、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、および下記の構造式で表される化合物等であり、特に好ましいのはトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートである。

【0008】

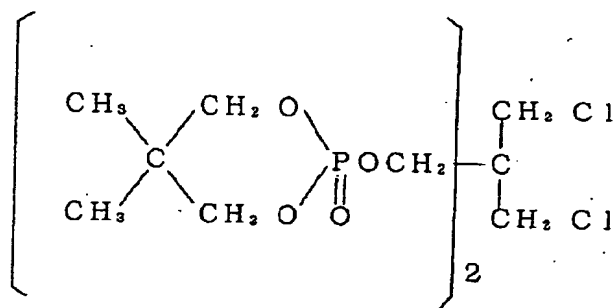
【化1】

10

20

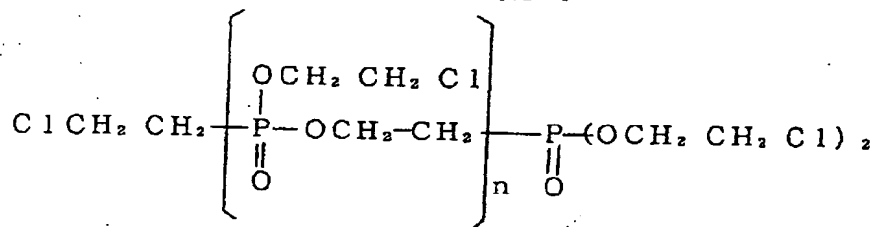
30

40



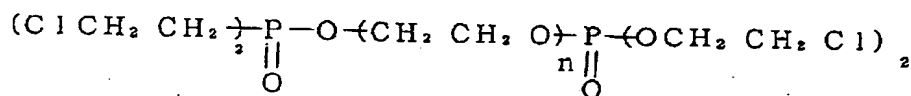
[0009]

* * 【化2】



[0010]

※20※ 【化3】



【0011】リン系難燃剤の添加量はメタクリル樹脂100重量部に対して、1～10重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは1～5重量部である。添加量が1重量部未満の場合は、組成物または押出板の難燃性が低く、逆に10重量部を超える場合は耐熱性、耐候性、および機械的強度の低下が大きくなってしまふ。メタクリル樹脂に光拡散性を付与する方法として、硫酸バリウム、酸化チタンを用いることは公知の技術であるが、価格面や取り扱い易さから主として硫酸バリウムが使用されている。しかし、硫酸バリウムは分散性が比較的良好であるが、多量に添加しないと優れた隠蔽力を発揮しないうえ、組成物または押出板に対して難燃性を低下させる。一方、酸化チタンは少量の添加で優れた隠蔽力を発揮するが、均一分散させることが難しく透けやすいという問題を有している。

【0012】本発明の特徴は、このような双方の長所を生かしながら組成物または押出板の難燃性を損なう事無く、優れた光拡散性能を付与することができることである。所望の光拡散性能に応じて添加量を選択することができるが、硫酸バリウムの添加量は、メタクリル樹脂100重量部に対して0.1～3重量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～2重量部である。添加量が、0.1重量部以下では光の散乱性能が低く押出板の透けがみられ、逆に3重量部を超えると組成物または押出板の難燃性能を著しく低下させる。特に避難誘導灯の

場合は、全光線透過率が33～35%であることが要求されるが、この透過率を実現させるために硫酸バリウムを単独使用して添加量を多くすると、難燃性能を低下させてしまふ。

30 【0013】また、酸化チタンの添加量は、メタクリル樹脂100重量部に対して0.01～0.2重量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.05～0.15重量部である。添加量が0.01重量部より少ないと、均一分散させるのが難しい上に光の散乱性能が低く、逆に0.2重量部を超えるとコスト面で不利となる。従って、光線透過率のコントロールおよび透け防止を効果的に行うためには、硫酸バリウムと酸化チタンを上記の範囲で併用して用いるのが有利となるのである。

40 【0014】押出板の板厚は、0.5～3mmであり、好ましくは1～2mmである。板厚が3mmを超えると難燃性が低下し、また、板厚が0.5mm未満の場合は板の剛性が不足するなど機械的強度上の問題が生じてくる。本発明におけるメタクリル系樹脂としては、
a) メタクリル酸メチル単位80～99重量%とアクリル酸アルキル単位1～20重量%からなる樹脂、および／または
b) メタクリル酸メチル単位30～99重量%と芳香族ビニル単位1～70重量%からなる樹脂等があげられる。

50 【0015】a) に述べたメタクリル酸メチル単位とア

クリル酸アルキル単位からなる樹脂は優れた耐候性と透明性を有しており、公知のラジカル重合法、すなわち懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等によって製造する事ができる。メタクリル酸メチル単位の比率が80重量%より少ないと組成物の耐熱変形性の低下が大きく、逆に99重量%を超えると熱分解し易くなり、いずれも好ましくない。分子量の好ましい範囲は重量平均分子量で5万~50万で、特に好ましい範囲は10万~30万である。

【0016】b)に述べたメタクリル酸メチル単位と芳香族ビニル単位からなる樹脂は、a)の樹脂に比べて吸湿性が低く、良好な成形加工性を有している。芳香族ビニルとしてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等を挙げる事ができ、公知のラジカル重合法、すなわち懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等によって製造する事ができる。メタクリル酸メチル単位の比率が30重量%より少ないと組成物の耐候性が悪く、逆に99重量%を超えると熱分解し易くなり、いずれも本発明の目的に合致しない。分子量の好ましい範囲は重量平均分子量で10万~50万である。

【0017】本発明の樹脂組成物はベレットを射出成形して、或は押出成形によって製造した押出板を真空成形等の方法で加工して実用に供せられる。ベレットを製造する方法として、メタクリル系樹脂、リン系難燃剤、硫酸バリウム、酸化チタンをタンブラー、ヘンシェルミキサー等で十分攪拌混合した後、押出機によって熔融混練する方法が一般的である。

【0018】また、押出板を製造する方法として、メタクリル樹脂、リン系難燃剤、硫酸バリウム、酸化チタンをタンブラー、ヘンシェルミキサー等で十分攪拌混合した後、直接Tダイ付の押出機で板状に押出し、連続してロールにより所望の板厚、幅、表面状を有する押出板とする方法、或は一旦ベレットにした後同様の方法で押出板とする方法がある。

【0019】本発明の押出板は、本発明の樹脂組成物から構成される単層の押出板の他、10~500 μ mの厚さのメタクリル樹脂フィルムを本発明の樹脂組成物から製造された押出板の片面、或は両面にラミネートして得られる積層板、および共押出法によって製造された本発明の樹脂組成物からなる層の片面、或は両面に1~100 μ mの厚さのメタクリル樹脂からなる層を有する積層板を包含する。

【0020】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて本発明の目的を逸脱しない範囲内で公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、ブルーイング剤、染料等を包含する事ができる。本発明の樹脂組成物およびその押出板は優れた光拡散性と難燃性、良好な耐候性、機械的強度によって照明カバー、看板、表示灯、映像機器等の用途に有効である。

【0021】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0022】

【実施例1・2】メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル/過酸化ラウロイル/n-オクチルメルカブタン=95/5/0.2/0.2(重量比)の単体混合物を懸濁重合し、得られたポリマー粒子を十分水洗した後、乾燥してメタクリル樹脂(A)を得た。得られたメタクリル樹脂の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定したところ、15万であった。

【0023】次に三井三池化工機(株)製のヘンシェルミキサー(FM10B型)によってメタクリル樹脂(A)と硫酸バリウム、酸化チタン、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェートおよび紫外線吸収剤として2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールを表1の比率で90秒間攪拌混合した。この混合物をナカタニ機械(株)製の2軸押出機(AS30型)によって熔融混合し乳白色のベレットを作製した。

【0024】更に、得られたベレットをTダイを取り付けた2軸押出機で押出し、金属ロールで冷却して幅20cm、厚さ2.0mmの押出板を製造した。

【0024】こうして製造された板から長さ125mm、幅12.5mmの試験片を切り出し、JIS5502(「避難誘導灯技術基準」附属書7)に規定された試験方法Cに準じて試験片の耐燃性を測定した。同様にして長さ50mm、幅50mmの試験片を切り出し、JIS K7105(プラスチックの光学的特性試験方法)に規定された試験方法に準じて試験片の全光線透過率を測定した。また、試験片を水銀灯照射試験(高速耐光性試験)機において、75℃で2週間保持した後の黄変度を目視により評価した。結果を表1に示す。

【0025】

【実施例3・4】実施例1と同様にしてメタクリル樹脂、硫酸バリウム、酸化チタン、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェートおよび2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールを表2の比率で攪拌混合して、乳白色のベレットを作製後、幅20cm、厚さ1.5mmの押出板を製造した。所定の試験片を作製し、耐燃性、全光線透過率を測定した。結果を表2に示す。

【0026】

【比較例1】トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェートの配合量を表1に記載の通り変更した以外は、実施例1と同様にしてメタクリル樹脂(A)、硫酸バリウム、酸化チタン、および2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールを表1の比率で90秒間攪拌混合して、乳白色のベレットを作製後、幅20cm、厚さ2.0mmの押出板を製造した。所定の試験片を作製し、耐燃性、全光線透過率を測定した。結果を

表1に示す。

【0027】

【比較例2】比較例1と同様にしてメタクリル樹脂(A)、硫酸バリウム、酸化チタンおよび2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールを表1の比率で90秒間攪拌混合して、乳白色のペレットを作製後、幅20cm、厚さ2.0mmの押出板を製造した。所定の試験片を作製し、耐燃性、全光線透過率を測定した。結果を表1示す。

*

*【0028】

【比較例3・4】硫酸バリウム、酸化チタンの配合量を表2に記載した通り変更した以外は、比較例1と同様にして乳白色のペレットを作製後、幅20cm、厚さ1.5mmの押出板を製造し、耐燃性、全光線透過率を測定した。結果を表2示す。

【0029】

【表1】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合比率 重量部	メタクリル樹脂(A)		100	100	100	100
	硫酸バリウム (平均粒子径3 μ m)		1.5	1.5	1.5	2.8
	酸化チタン (平均粒子径0.1 μ m)		0.095	0.095	0.095	0.03
	トリス(トリプロモネオ ペンチル)ホスフェート		5	10	0	0
	2-(5-メチル-2-ヒド ロキシ)ベンゾトリアゾール		0.2	0.2	0.2	0.2
光学特性	全光線透過率 %		34.5	35.1	34.0	43.0
耐燃性	標線間燃焼時間 秒	1本目	*102	*145	112	112
		2本目	*161	*157	115	94
		3本目	*212	*164	132	104
	標線間燃焼速度 mm/分		自消	自消	38.0	41.0
	判 定		難燃性	難燃性	不合格	不合格
耐候性	試験片の厚さ mm		2.0	2.0	2.0	2.0
	水銀灯照射試験		良好	僅かに黄変	良好	良好

*：炎が標線まで達する前に自己消火。

注) 標線間燃焼速度3.8mm/分以下で合格。

【0030】

【表2】

			実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
配合比率 重量部	メタクリル樹脂 (A)		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	硫酸バリウム (平均粒子径 3 μm)		1. 5	1. 5	1. 5	2. 8
	酸化チタン (平均粒子径 0. 1 μm)		0. 1 2	0. 1 2	0. 1 2	0. 0 3
	トリス (トリプロモネオ ベンチル) ホスフェート		5	1 0	0	0
	2- (5-メチル-2-ヒド ロキシ) ベンゾトリアゾール		0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
光学特性	全光線透過率 %		3 4. 1	3 5. 0	3 3. 8	4 9. 0
耐燃性	標線間燃焼時間 秒	1本目	* 1 3 3	* 1 2 4	1 2 0	9 8
		2本目	* 1 4 9	* 1 1 2	1 3 0	7 9
		3本目	* 1 2 6	* 1 1 2	1 1 0	8 3
	標線間燃焼速度 mm/分		自消	自消	3 8. 0	5 2. 0
	判 定		難燃性	難燃性	不合格	不合格
	試験片の厚さ mm		1. 5	1. 5	1. 5	1. 5
耐候性	水銀灯照射試験		良好	僅かに黄変	良好	良好

*: 標線に達する前に自己消火。

注) 標線間燃焼速度38mm/分以下で合格。

【0031】

【発明の効果】本発明のメタクリル系樹脂組成物およびその押出板は優れた光拡散性、難燃性を有し、またメタ

クリル系樹脂本来の特徴である耐候性、機械的強度も良好である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.